

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 900.899

N° 1.325.404

Classification internationale : C 07 d — C 08 k

Nouveaux 2-phényl-benzotriazoles substitués et leur préparation.

Société dite : J. R. GEIGY S. A. résidant en Suisse.



Demandé le 15 juin 1962, à 16^h 10^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 18 mars 1963.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 17 de 1963.)

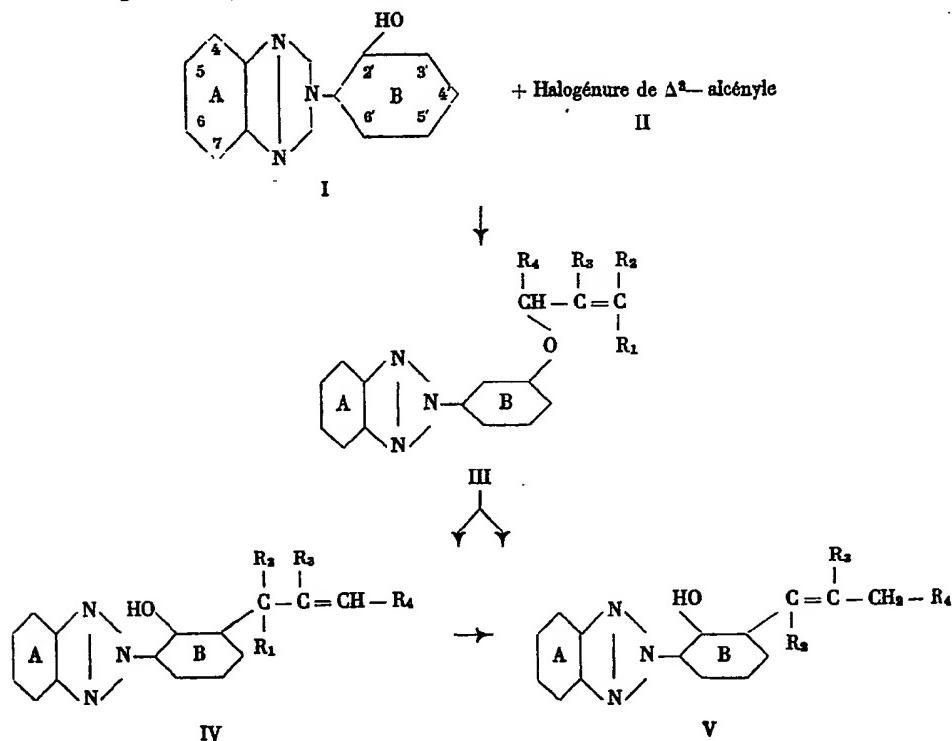
(*Demande de brevet déposée en Suisse le 16 juin 1961, sous le n° 7.102/61,
au nom de la demanderesse.*)

La présente invention a pour objet de nouveaux composés 2-phényl-benzotriazoliques substitués, leur procédé de préparation, leur application à la protection de matières organiques sensibles à la lumière, notamment de matières en hauts polymères, leur application à la préparation de filtres à rayons ultraviolets et également, en tant que produits industriels, les matières organiques qui ont été protégées à l'aide de ces composés contre l'influence nuisible de la lumière.

La demanderesse a trouvé que l'on obtient d'intéressants composés 2-phényl-benzotriazoliques substitués, en faisant réagir un composé de 2-(2'-hydroxy-

phényl)-benzotriazolique dont la position 3' est libre et dont les noyaux benzéniques peuvent porter des substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5', avec un halogénure de Δ^2 -alcényle éventuellement porteur de substituants alkyles, aralkyles ou aryles, réaction qui conduit au 2-(2'-alcényloxy-phényl)-benzotriazole correspondant, et en transposant ce dernier, par des méthodes connues, pour le convertir en 2-(2'-hydroxy-3'-propényl-phényl)-benzotriazole correspondant.

La préparation des nouveaux composés 2-phényl-benzotriazoliques se déroule conformément au schéma réactionnel suivant :



Dans les formules II, III, IV et V, les symboles R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un reste alkyle, aralkyle ou aryle; les noyaux benzéniques A et B, dans les formules I, III, IV et V, peuvent porter des substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5'.

Le noyau benzénique A peut porter, aux positions 4, 5 et 6, par exemple des groupes alkyles, comme les groupes, méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle et tertio-butyle, des groupes alcoxy, comme les groupes méthoxy ou butoxy, des halogènes, comme le chlore et le brome, des groupes carboxyliques, des groupes esters carboxyliques, notamment des groupes alcoxy carbonyles, comme les groupes méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, propoxycarbonyle et butoxycarbonyle, des groupes esters sulfoniques, plus particulièrement des groupes aryloxy-sulfonyles, comme les groupes phényloxy- et crésyloxy-sulfonyles, des groupes carbamyles ou sulfamyles éventuellement porteurs de substituants aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques ou aromatiques à l'azote, comme les groupes amide, méthylamide, éthylamide, cyclohexylamide, benzylamide, phénylamine, diméthylamide, diéthylamide, pipéridide ou morpholide d'acide carboxylique ou sulfonique, ainsi que des groupes alkyl-sulfonyles, comme le groupe méthylsulfonyle et le groupe éthyl-sulfonyle. Le noyau benzénique B peut porter comme substituants, aux positions 4' et 5', par exemple des groupes hydrocarbonés, comme les groupes méthyle, éthyle, butyle, benzyle, cyclohexyle et phényle, des groupes alcoxy, comme les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy et n-butoxy, ou des halogènes, comme le chlore et le brome.

R₁ est de préférence l'hydrogène ou un reste alkyle inférieur, comme le groupe méthyle. R₂ est de préférence l'hydrogène, un groupe alkyle contenant 1 à 5 atomes de carbone, un reste aralkyle, comme le reste benzyle, un reste aryle, comme le reste phényle. R₃ est de préférence l'hydrogène, un reste alkyle inférieur, comme le groupe méthyle, ou un halogène, comme le chlore. R₄ est de préférence un groupe alkyle contenant 1 à 5 atomes de carbone, mais plus spécialement l'hydrogène.

On obtient des composés benzotriazoliques absorbant dans des longueurs d'ondes particulièrement grandes, lorsque des substituants acidifiants se trouvent sur le noyau A, et/ou que la position 5' est occupée par un substituant basifiant. On obtient des composés benzotriazoliques dont l'extinction molaire est particulièrement élevée dans le domaine de 330 à 350 m μ , lorsque des substituants basifiants occupent les positions 5 et/ou 4'.

Comme exemples de substituants basifiants on mentionnera des groupes alcoxy, comme les groupes méthoxy, isopropoxy, cyclohexyloxy et benzyloxy. Des exemples de substituants acidifiants sont des

groupes alkyl-sulfonyles, comme le groupe méthylsulfonyle et le groupe éthyl-sulfonyle; des groupes sulfamyles, comme les groupes méthyl-butyl- ou cyclohexyl-sulfamyles, ainsi que le groupe carboxylique et ses esters ou amides.

La condensation du composé 2-(2'-hydroxy-phényle) benzotriazolique de formule I avec l'halogénure de Δ^2 -alcényle de formule II, qui doit conduire au composé 2-(2'-alcényloxy-phényle)-benzotriazolique de formule III, est avantageusement effectuée par chauffage, éventuellement en présence d'un agent neutralisant l'acidité, comme un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux ou un carbonate alcalin ou un sel alcalin d'un acide gras, comme l'acétate de sodium. Comme halogénures de Δ^2 -alcényle on utilise avantageusement les composés bromo- ou iodo-allyliques; lorsqu'on ajoute des quantités catalytiques d'iodures minéraux, par exemple d'iodure de sodium, de potassium ou de calcium, la réaction réussit également avec les chlorures d'allyle.

La transposition d'un 2-(2'-alcényloxy-phényle)-benzotriazole de formule III en composé Δ^2 -propénylique correspondant de formule IV est provoquée par des méthodes connues, par exemple par chauffage à 180-220 °C des composés de formule III, seuls (il se produit alors assez souvent une réaction exothermique) ou dans un solvant inerte; par exemple dans la diméthylaniline à reflux (transposition dite « transposition de Claisen », voir J. E. Gowah et T. S. Whyler, Name Index of Organic Reactions (1960), n° 156; Claisen Rearrangements of Allyl Ethers). Mais, ainsi que la demanderesse l'a trouvé, la transposition réussit également par chauffage dans des polymères. C'est ainsi qu'il est possible d'effectuer la transposition dans le substrat à protéger, pendant la polymérisation, comme par exemple au cours de la polycondensation du Nylon ou au cours du façonnage, comme par exemple pendant le moulage par injection ou le coulage de polyoléfines.

La transposition de Claisen peut également être réalisée par apport d'énergies autres que l'énergie thermique. C'est ainsi que dans bien des cas l'irradiation par des rayons ultra-violets suffit à provoquer la transposition cherchée.

Pour ces deux raisons il est possible, dans certains cas, d'utiliser, au lieu des 2-(2'-hydroxy-3'-propényle-phényle)-benzotriazoles, les éther allyliques qui sont meilleur marché et facilement accessibles, quoique ils constituent des photopréservatifs beaucoup moins actifs.

Si, dans les composés de formules III, IV et V, au moins un des symboles R₁ et R₂ représente l'hydrogène, et si l'on effectue la transposition des composés 2-(2'-alcényloxyphényle)-benzotriazoliques de formule III par chauffage en présence de bases fortes, par exemple en présence d'hydroxydes, d'alcoolates ou de phénolates de métaux alcalins,

de tétraalkyl-ammoniums ou de métaux alcalino-terreux, ils se forment les composés Δ^1 -propényliques de formule V.

Il est bien évident que les composés Δ^1 -propényliques de formule V peuvent également être obtenus à partir des composés Δ^2 -propényliques de formule IV par chauffage de ces derniers dans des bases fortes, pourvu que, au moins un des symboles R₁ et R₂ soit l'hydrogène dans ces composés Δ^2 -propényliques.

Il est également possible d'effectuer la réaction des deux corps de départ I et II à des températures suffisamment élevées pour que les composés 2-(2'-alcényloxy-phényl) - benzotriazoliqes formés répondant à la formule III se transposent spontanément en composés 2-(2'-hydroxy-3'-propényl-phényl) benzotriazoliqes répondant à la formule IV ou à la formule V.

Une variante du procédé de préparation des composés 2-(2' - hydroxy - 3' - propényl - phényl) - benzotriazoliqes de formules IV ou V consiste à oxyder ou à réduire respectivement un composé 2-amino ou 2-nitro-2' - propényloxy - 1.1' - azobenzénique dont la position 3' est libre, dont le reste propényle porte éventuellement comme substituants des halogènes ou des groupes alkyles, aralkyles ou aryles et dont les noyaux benzéniques peuvent porter d'autres substituants aux positions 4, 5, 6, 4', 5', pour obtenir le composé 2-(2'-propényloxy-phényl)-benzotriazolique correspondant, et à transposer ce dernier en composé 2-(2'-hydroxy-3'-propénylphényl)-benzotriazole correspondant.

On obtient ces composés 2-amino-2'-propényloxy-1.1'-azobenzéniques, par exemple, par copulation d'o-propényloxy-anilines diazotées (que l'on peut obtenir par réduction des composés nitrés correspondants selon Béchamp) sur des anilines copulant en position ortho par rapport au groupe amino.

Les composés 2-nitro-2'-propényloxy-1.1'-azobenzéniques peuvent s'obtenir, par exemple, par propénylation des composés 2-nitro-2'-hydroxy-1.1'-azobenzéniques correspondants.

La cyclisation, qu'elle se fasse par oxydation ou par réduction, est réalisée par des méthodes connues; l'oxydation cyclisante se fait par exemple avec des sels du cuivre bivalent en milieu alcalin, la réduction cyclisante se fait par exemple avec la poudre de zinc en milieu alcalin. La transposition du composé 2'-propényloxy en composé 2'-hydroxy-3'-propénylique est effectuée comme décrit précédemment.

Une autre variante du procédé de préparation de composés 2 - (2' - hydroxy - 3' - propénylphényl) - benzotriazoliqes de formules IV ou V, consiste à oxyder un composé 2-amino-2'-hydroxy-3'-propényl-1.1'-azobenzénique dont le reste propényle porte éventuellement comme substituants des halogènes ou des groupes alkyles, aralkyles ou aryles et dont les noyaux benzéniques peuvent porter d'autres

substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5', oxydation qui conduit au composé 2-(2'-hydroxy-3'-propényl-phényl)-benzotriazolique correspondant.

On obtient ces composés o-amino-azobenzéniques par exemple par copulation de 2-tosyloxy-3-propényl-anilines diazotées sur des anilines copulant en position ortho par rapport au groupe amino, et saponification du groupe tosyloxy en groupe hydroxylique.

L'oxydation cyclisante se fait comme décrit précédemment.

Une autre possibilité permettant de préparer des composés 2-(2'-hydroxy-3'-propényl-phényl)-benzotriazoliqes de formules IV ou V consiste à réduire un composé 2-nitro-2'-hydroxy-3'-propényl-1.1'-azobenzénique dont le reste propényle porte éventuellement comme substituants des groupes alkyles, aralkyles ou aryles et dont les noyaux benzéniques peuvent porter d'autres substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5', pour obtenir le composé 2-(2'-hydroxy-3'-propényl-phényl)-benzotriazolique correspondant.

On obtient ces composés o-nitroazobenzéniques par exemple par copulation d'un composé o-nitrobenzène-diazoïque avec un 2-propénylphénol copulant en position 6.

La réduction cyclisante se fait comme décrit précédemment.

Une autre variante du procédé de préparation de composés 2-(2'-hydroxy-3'-propénylphényl)-benzotriazoliqes de formules IV ou V consiste à saponifier le groupe acyloxy dans un composé 2-(2'-acyloxy-3'-propényl-phényl)-benzotriazolique dont le reste propényle peut porter comme substituants des halogènes ou des groupes alkyles, aralkyles ou aryles et dont les noyaux benzéniques peuvent porter d'autres substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5'.

Ces composés triazoliqes s'obtiennent par exemple par oxydation cyclisante du composé 2-amino-2'-acyloxy-1.1'-azobenzénique correspondant, ou par réduction cyclisante du composé 2-nitro-2'-acyloxy-1.1'-azobenzénique correspondant.

La saponification du groupe acyloxy est réalisée par des méthodes connues, au moyen d'agents à réaction alcaline en milieu aqueux.

Suivant leur substitution, les nouveaux composés 2-phényl-benzotriazoliqes substitués répondant aux formules III, IV et V, sont incolores à légèrement jaunâtres et ils absorbent la lumière ultra-violette.

Les composés qui absorbent le plus la lumière ultra-violette sont particulièrement intéressants car il suffit d'en utiliser de faibles concentrations pour obtenir un effet de filtrage convenable.

En comparaison des composés 2-(2'-hydroxy-phényl)-benzotriazoliqes antérieurement connus et utilisés ici comme corps de départ, les composés de formules IV et V ont une meilleure solidité à

la sublimation, une meilleure absorption ainsi qu'une plus faible sensibilité aux métaux. On les incorpore aux matières supports sensibles à la lumière en petites quantités de 0,001 à 5 %, plus particulièrement en quantités de 0,01 à 1 %, par rapport à la matière support.

Comme matières supports pour les nouveaux composés de formules III, IV et V, ainsi que comme milieu de transposition pour les composés de formule III, on peut envisager en premier lieu des polymères, avant tout des polymères entièrement synthétiques, par exemple des polymères d'addition, plus spécialement des polymères de composés contenant des doubles liaisons éthyéniques, comme par exemple le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, les polymères du styrène, les polymères de diènes, ainsi que les copolymères de ces corps, le polyéthylène, le polypropylène, les composés polyacryliques, plus spécialement le polyméthacrylate de méthyle ou le polyacrylonitrile, également des polymères de condensation comme les polyesters, par exemple les polytéraphthalates d'éthylène-glycol, les polyamides, par exemple le polycaprolactame, ou encore des polymères mixtes, comme par exemple des résines polyesters; en outre des polymères naturels ou leurs modifications synthétiques, comme par exemple la cellulose, les esters et les éthers cellulosiques et les protéines.

Le poids moléculaire des polymères mentionnés ci-dessus joue un rôle secondaire pourvu qu'il ne sorte pas de l'intervalle requis pour les propriétés mécaniques caractéristiques des polymères en question.

Suivant le polymère il peut varier entre 1 000 et plusieurs millions.

Pour introduire les nouveaux composés-2-phényl-benzotriazoliques substitués dans ces polymères, on peut, suivant la nature du polymère, incorporer au moins un de ces composés et éventuellement d'autres additifs, comme par exemple des plastifiants, des anti-oxydants, des stabilisants à la chaleur et des pigments, dans la masse fondue, par des techniques usuelles, avant ou pendant le façonnage, ou dissoudre le polymère et les additifs dans des solvants et évaporer ensuite ces derniers. On peut également faire monter les nouveaux composés 2-phényl-benzotriazoliques substitués, à partir de bains, par exemple à partir de dispersions aqueuses, sur des pellicules ou des fils.

On peut également protéger les matières sensibles à la lumière contre l'action nuisible de la lumière en les enduisant d'une couche protectrice, par exemple d'une laque contenant au moins un composé de formule I conforme à la définition, ou en les recouvrant avec des articles, avantageusement des pellicules, contenant de tels agents de protection contre la lumière. Dans ces deux cas la quantité

de l'agent photopréservatif ajoutée est avantageusement de 10 à 30 % (par rapport à la matière de la couche protectrice) pour des couches protectrices de moins de 0,01 mm d'épaisseur, et de 1 à 10 % pour des couches protectrices de 0,01 à 0,1 mm d'épaisseur.

Dans des polymères non polaires, conviennent particulièrement bien les composés benzotriazoliques qui contiennent eux-mêmes aussi peu que possible de groupes polaires, comme les groupements carbamyles ou sulfamyles, en particulier ceux d'amines primaires. Dans ce cas on préfère en général des produits à bas point de fusion à cause de leur solubilité.

Pour certains types d'application, en particulier lorsqu'on doit poudrer des copeaux chauds, il est particulièrement intéressant d'utiliser des produits qui fondent au-dessus de la température de ramollissement du polymère en question et qui, malgré cela, sont suffisamment solubles dans le polymère fondu.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Sauf indications contraires, les parties dont il est question dans ces exemples s'entendent en poids.

Exemple 1. — On chauffe à 200-220 °C pendant 1 heure, sous azote, 26,5 parties de 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole. Après refroidissement on fait cristalliser le produit réactionnel dans du méthanol. On obtient 23 parties de 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole qui fond à 100 °C.

Si l'on part du 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényl)-5-chloro-benzotriazole, du 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényl)-5-carboxy-benzotriazole, du 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényl)-5-éthylsulfonyl-benzotriazole, du 2-(2'-allyloxy-4'.5'.diméthyl-phényl)-5-bromobenzotriazole, du cyclohexylamide de l'acide 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole-5-carboxylique, du diéthylamide de l'acide 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole-5-carboxylique ou du 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényl)-5-(diéthylaminosulfonyl)-benzotriazole on obtient, de manière analogue, par transposition thermique dans les conditions indiquées plus haut : le 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-méthyl-phényl)-5-chloro-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-méthyl-phényl)-5-carboxy-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-méthyl-phényl)-5-éthylsulfonyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-4'.5'.diméthyl-phényl)-5-bromo-benzotriazole;

Le cyclohexylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole-5-carboxylique;

Le diéthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole-5-carboxylique ou

Le 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-méthyl-phényl)-5-diéthylaminosulfonyl-benzotriazole.

Le 2-(2'allyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole utilisé comme corps de départ se prépare de la manière suivante : on fait bouillir à reflux pendant 8 heures 45 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole avec 14 parties de carbonate de potassium, 5 parties d'iodure de sodium et 20 parties de chlorure d'allyle dans 200 parties en volume d'acétone. Puis on élimine le solvant par distillation sous pression réduite, on dissout le résidu dans 200 parties en volume de benzène et on extrait la solution obtenue à deux reprises avec 50 parties en volume d'un mélange de volumes égaux d'une lessive de soude caustique binormale et de méthanol. Puis on chasse complètement le solvant de la solution benzénique sous pression réduite. On obtient ainsi 46 parties de 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole sous forme d'une huile jaune qui est utilisée à l'état brut pour la transposition.

Si, au lieu du 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole, on utilise le 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-5-chloro-benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-5-carboxy-benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-5-éthylsulfonyl-benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-4'.5'.diméthyl-phényle)-5-bromo-benzotriazole, le cyclohexylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole-5-carboxylique, le diéthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole-5-carboxylique ou le 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-5-(diéthylaminosulfonyl)-benzotriazole, et si l'on opère par ailleurs comme indiqué ci-dessus, on obtient respectivement :

Le 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényle)-5-chloro-benzotriazole;

Le 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényle)-5-carboxy-benzotriazole;

Le 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényle)-5-éthylsulfonyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-allyloxy-4'.5'.diméthyl-phényle)-5-bromo-benzotriazole;

Le cyclohexylamide de l'acide 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole-5-carboxylique;

Le diéthylamide de l'acide 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole-5-carboxylique ou

Le 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényle)-5-(diéthylamino-sulfonyl)-benzotriazole.

Exemple 2. — On chauffe à 190-200 °C pendant 1 heure et demie 27,9 parties de 2-(2'-méthallyloxy-5'-méthyl-phényle)-5-chloro-benzotriazole avec 30 parties en volume de N.N-diméthylaniline. Après refroidissement on verse le mélange réactionnel dans un excès d'acide chlorhydrique binormal, on sépare par essorage le précipité formé; on le lave à l'eau et on le recristallise dans l'éthanol. Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthallyl-5'-méthyl-phényle)-5-chloro-benzotriazole obtenu fond à 86 °C.

Si, au lieu du 2-(2'-méthallyloxy-5'-méthyl-phényle)-5-chloro-benzotriazole, on utilise le 2-(2'- α -

amylallyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole, le 2-[2'-($\Delta^{2''}$ -octényloxy)-5'-méthyl-phényle]-benzotriazole, le 2-(2'- γ -benzylallyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole, le 2-[2'-($\Delta^{2''}$ -pentényloxy)-5'-méthyl-phényle]-benzotriazole ou le 2-(2'- α -éthylallyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole, et si l'on opère par ailleurs comme décrit plus haut, on obtient respectivement :

Le 2-(2'-hydroxy-3'- α -amylallyl-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-3'-($\Delta^{2''}$ -octényl)-5'-méthyl-phényle]-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'- α -benzylallyl-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'- α -éthylallyl-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole ou

Le 2-(2'-hydroxy-3'- $\Delta^{2''}$ -pentényl)-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole.

Le 2-(2'-méthallyloxy-5'-méthyl-phényle)-5-chloro-benzotriazole utilisé comme corps de départ se prépare de la manière suivante : on dissout 260 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-5-chloro-benzotriazole avec 55 parties de méthylate de sodium dans 400 parties en volume de méthyl-éthyl-cétone. Après avoir ajouté 15 parties d'iodure de sodium on ajoute goutte à goutte à la solution bouillante, en 8 heures, 100 parties de chlorure de méthallyle. On agite le mélange réactionnel pendant encore 2 heures à la température d'ébullition, puis on chasse le solvant par distillation sous pression réduite. On dissout le résidu dans 500 parties en volume de benzène et on extrait la solution obtenue à deux reprises avec 100 parties en volume d'un mélange de volumes égaux d'une lessive de soude caustique binormale et de méthanol. On évapore la solution benzénique sous pression réduite et, en refroidissant par de la glace, on agite le résidu avec 200 parties en volume de méthanol. On sépare par essorage, à une température aussi basse que possible, le précipité cristallin qui s'est formé et on le lave avec un peu de méthanol refroidi par de la glace. On obtient 200 à 230 parties de 2-(2'-méthallyloxy-5'-méthyl-phényle)-5-chloro-benzotriazole sous forme d'une huile jaunâtre.

En faisant réagir le 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole au lieu du dérivé chloré en position 5, avec les quantités correspondantes de 1-bromo-octène-(2), de 3-bromo-octène-(1), le bromure de γ -benzylallyle, de 1-bromo-pentène-(2) ou de 3-bromo-pentène-(1), on obtient de manière analogue le 2-[2'-($\Delta^{2''}$ -octényloxy)-5'-méthyl-phényle]-benzotriazole, le 2-(2'- α -amylallyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole, le 2-(2'- γ -benzylallyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole, le 2-[2'-($\Delta^{2''}$ -pentényloxy)-5'-méthyl-phényle]-benzotriazole ou le 2-(2'- α -éthylallyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole.

Exemple 3. — On fait bouillir à reflux pendant 1 heure 27,9 parties de 2-(2'-méthallyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole avec 50 parties en

volume d'éther monoéthylique du diéthylène-glycol. Après refroidissement on ajoute à la solution 50 parties d'hydroxyde de potassium et on chauffe pendant 3 heures à 140-150 °C. Après refroidissement on acidifie le mélange réactionnel avec de l'acide chlorhydrique, on sépare par essorage le précipité formé et on le recristallise dans la ligroïne. On obtient le 2-[2'-hydroxy-3'-(2''-méthyl- $\Delta^{1''}$ -propényl)-5'-méthyl-phényl]-benzotriazole qui fond à 97 °C.

Si, au lieu du 2-(2'-méthallyloxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole, on utilise le 2-(2'-méthallyloxy-5'-chloro-phényl)-4.5-diméthyl-benzotriazole ou le 2-(2'-méthallyloxy-5'-tertiobutyl-phényl)-benzotriazole ou le 2-(2'-méthallyloxy-5'-cyclohexyl-phényl)-benzotriazole ou le 2-(2'-méthallyloxy-5'-phényle-phényl)-benzotriazole, et si l'on procède par ailleurs comme indiqué plus haut, on obtient respectivement :

Le 2-[2'-hydroxy-3'-(2''-méthyl- $\Delta^{1''}$ -propényl)-5'-chloro-phényl]-4.6-diméthyl-benzotriazole ou

Le 2-[2'-hydroxy-3'-(2''-méthyl- $\Delta^{1''}$ -propényl)-5'-tertiobutyl-phényl]-benzotriazole ou

Le 2-[2'-hydroxy-3'-(2''-méthyl- $\Delta^{1''}$ -propényl)-5'-cyclohexyl-phényl]-benzotriazole ou

Le 2-[2'-hydroxy-3'-(2''-méthyl- $\Delta^{1''}$ -propényl)-5'-phényle-phényl]-benzotriazole.

La préparation du 2-(2'-méthallyloxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole utilisé comme corps de départ se fait par la méthode décrite à l'exemple 2.

En faisant réagir les quantités correspondantes de 2-(2'-hydroxy-5'-chloro-phényl)-4.6-diméthyl-benzotriazole ou de 2-(2'-hydroxy-5'-tertiobutyl-phényl)-benzotriazole ou de 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexyl-phényl)-benzotriazole ou de 2-(2'-hydroxy-5'-phényle-phényl)-benzotriazole, avec le chlorure de méthallyle, on obtient de manière analogue :

Le 2-(2'-méthallyloxy-5'-chloro-phényl)-4.6-diméthyl-benzotriazole ou

Le 2-(2'-méthallyloxy-5'-tertiobutyl-phényl)-benzotriazole ou

Le 2-(2'-méthallyloxy-5'-cyclohexyl-phényl)-benzotriazole ou

Le 2-(2'-méthallyloxy-5'-phényle-phényl)-benzotriazole.

Exemple 4. — Avec 22 parties de poudre de zinc dans 100 parties en volume de méthanol et 50 parties en volume d'une lessive de soude caustique concentrée on réduit 40 parties du colorant o-nitro-azoïque encore humide, obtenu par copulation de 13,8 parties d'o-nitraniline diazotée avec 17,6 parties de 2- α - α -diméthyllallyl-4-méthyl-phénol. Après acidification avec un excès d'acide chlorhydrique on sépare le produit réactionnel par essorage et on le recristallise dans l'éthanol. On obtient le 2-(2'-hydroxy-3'- α . α -diméthyllallyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole qui fond à 116 °C.

Si l'on utilise le colorant obtenu à partir de la

2-nitro-4-méthylaniline diazotée ou à partir de la 2-nitro-4-chloroaniline diazotée ou à partir de la 2-nitro-4-méthoxyaniline diazotée et si l'on procède par ailleurs de la même façon, on obtient respectivement le 2-(2'-hydroxy-3'- α . α -diméthyllallyl-5'-méthyl-phényl)-5-méthyl-benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-3'- α . α -diméthyllallyl-5'-méthyl-phényl)-5-méthoxy-benzotriazole ou le 2-(2'-hydroxy-3'- α . α -diméthyllallyl-5'-méthyl-phényl)-5-chloro-benzotriazole

Exemple 5. — On chauffe à 140-150 °C pendant 3 heures 21,6 parties de 2-(2'-p-tolue-sulfonyloxy-3'-allyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole (obtenu à partir de quantités équimolaires de 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole et du chlorure de l'acide p-tolue-sulfonique en milieu alcalin) dans une solution de 50 parties d'hydroxyde de potassium dans 50 parties en volume d'éther mono-méthyllique de l'éthylène-glycol. Après refroidissement on acidifie le produit réactionnel avec de l'acide chlorhydrique, on sépare par essorage le précipité formé et on le recristallise dans la ligroïne. On obtient le 2-[2'-hydroxy-3'-($\Delta^{1''}$ -propényl)-5'-méthyl-phényl]-benzotriazole qui fond à 123 °C.

Exemple 6. — On fait bouillir à reflux pendant 2 heures 34,1 parties de 2-(2'-cinnamyoxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole dans 50 parties en volume de N.N-diméthyl-aniline. Après refroidissement on verse le produit réactionnel dans de l'eau et on acidifie avec de l'acide chlorhydrique. On sépare par essorage le précipité formé, on le lave à l'eau et on le recristallise dans la ligroïne. On obtient 28 parties de 2-(2'-hydroxy-3'- α -phényl-allyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole qui fond à 103 °C.

Si, au lieu du 2-(2'-cinnamyoxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole, on utilise le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-benzyl-phényl)-benzotriazole, le butylamide de l'acide 2-(2'-cinnamyoxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole-5-sulfonique, le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-bromo-phényl)-5-méthylsulfonyl-benzotriazole, le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-phényl-phényl)-5-butoxy-benzotriazole, le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-tertiobutyl-phényl)-benzotriazole ou le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-butoxy-phényl)-4.6-dichloro-benzotriazole, et si l'on opère par ailleurs comme décrit plus haut, on obtient :

Le 2-(2'-hydroxy-3'- α -phénylallyl-5'-benzyl-phényl)-benzotriazole;

Le butylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'- α -phényl-allyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole-5-sulfonique, le 2-(2'-hydroxy-3'- α -phénylallyl-5'-bromo-phényl)-5-méthylsulfonyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'- α -phénylallyl-5'-phényl-phényl)-5-butoxy-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'- α -phénylallyl-5'-tertiobutyl-phényl)-benzotriazole ou

Le 2-(2'-hydroxy-3'- α -phénylallyl-5'-butoxy-phényl)-4.6-dichloro-benzotriazole.

Le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole utilisé comme corps de départ se prépare de la manière suivante :

On fait bouillir à reflux pendant 8 heures 45 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole avec 40 parties de bromure de cinnamyle et 14 parties de carbonate de potassium dans 300 parties en volume d'acétone. Le traitement complémentaire se fait comme décrit au troisième paragraphe de l'exemple 1. On obtient 46 parties de 2-(2'-cinnamyoxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole qui fond à 86 °C.

En faisant réagir les quantités correspondantes de 2-(2'-hydroxy-5'-benzyl-phényle)-benzotriazole, de butylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole-5-sulfonique, de 2-(2'-hydroxy-5'-bromo-phényle)-5-méthylsulfonyl-benzotriazole, de 2-(2'-hydroxy-5'-phényle-phényle)-5-butoxy-benzotriazole, de 2-(2'-hydroxy-5'-tertiobutyl-phényle)-benzotriazole ou de 2-(2'-hydroxy-5'-butoxy-phényle)-4,6-dichloro-benzotriazole, avec le bromure de cinnamyle, on obtient :

Le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-benzyl-phényle)-benzotriazole, le butylamide de l'acide 2-(2'-cinnamyoxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole-5-sulfonique;

Le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-bromo-phényle)-5-méthylsulfonyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-phényle-phényle)-5-butoxy-benzotriazole;

Le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-tertiobutyl-phényle)-benzotriazole ou

Le 2-(2'-cinnamyoxy-5'-butoxy-5'-phényle)-4,6-dichloro-benzotriazole.

Exemple 7. — On délaye avec 500 parties en volume de pyridine le colorant azoïque encore humide obtenu par copulation du diazoïque provenant de 17,7 parties d'o-allyloxy-aniline (préparée par réduction selon Béchamp du produit de réaction de l'o-nitrophénol avec le chlorure d'allyle en présence d'iodure de sodium) avec 13,7 parties de 3-méthoxy-4-méthylaniline en solution acidifiée par de l'acide acétique, on ajoute lentement, à 10-30 °C, une solution, refroidie par de la glace, de 17 parties de chlore gazeux dans 100 parties en volume d'une lessive de soude caustique, 2,5-n et on agite le mélange à environ 30 °C jusqu'à ce que le colorant soit décoloré. On chasse la pyridine par entraînement à la vapeur d'eau : le 2-(2'-allyloxy-phényle)-5-méthoxy-6-méthyl-benzotriazole s'obtient d'abord à l'état huileux, mais il cristallise lentement à froid.

Si on le chauffe à reflux pendant 30 minutes dans cinq fois son poids de diméthylaniline, à l'abri de l'air, on obtient le 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-phényle)-5-méthoxy-6-méthyl-benzotriazole.

On obtient également ce corps en chauffant à reflux le colorant décrit ci-dessus d'abord dans 10 fois son poids de diméthylaniline, et en faisant

bouillir le 2-amino-2'-hydroxy-4-méthoxy-5-méthyl-3'-allyl-1,1'-azobenzène obtenu dans 500 parties en volume de pyridine avec 200 parties en volume d'une solution monomolaire de sulfate de cuivre jusqu'à décoloration du colorant. Pour isoler le composé on sépare la couche pyridinique après avoir ajouté 40 parties de chlorure de sodium, puis on élimine la pyridine par entraînement à la vapeur d'eau.

Exemple 8. — On fait bouillir à reflux pendant 8 heures 25,7 parties de 2-nitro-2'-hydroxy-5'-méthyl-1,1'-azobenzène (obtenu par copulation de 13,8 parties d'o-nitraniline diazotée avec 10,8 parties de 4-méthyl-phénol) avec 7 parties de carbonate de potassium, 5 parties d'iodure de sodium et 10 parties de chlorure d'allyle dans 150 parties en volume d'acétone. Puis on élimine le solvant par distillation sous pression réduite, on dissout le résidu dans 200 parties en volume de benzène et on extrait la solution obtenue à deux reprises avec 50 parties en volume d'un mélange de volumes égaux d'une lessive de soude caustique binormale et de méthanol. On chasse ensuite complètement le solvant de la solution benzénique sous pression réduite. On obtient ainsi le 2-nitro-2'-allyloxy-5'-méthyl-1,1'-azobenzène qui fond à 67 °C.

On dissout 29,7 parties du 2-nitro-2'-allyloxy-5'-méthyl-1,1'-azobenzène ainsi obtenu dans 300 parties en volume d'éthanol, on ajoute à la solution 30 parties de poudre de zinc et 50 parties en volume d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium et on agite, à 40-45 °C, jusqu'à décoloration complète. On verse cette solution sur un mélange de 100 parties en volume d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique et de 200 parties de glace, on extrait avec du benzène l'huile qui a précipité et on sépare la couche organique. On chasse le benzène de cette couche organique par distillation et on chauffe le résidu sous azote pendant 1 heure à 200-220 °C. Après refroidissement on recristallise le résidu dans du méthanol. On obtient le 2-(2'-hydroxy-3'-allyl-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole qui fond à 100 °C.

Exemple 9. — On chauffe à 190-200 °C pendant 1 heure et demie 30 parties de 2-(2'-β-chlorallyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole avec 30 parties de N,N-diméthylaniline. Après refroidissement on verse le mélange réactionnel dans de l'eau et on acidifie avec de l'acide chlorhydrique. On sépare par essorage le précipité formé, on le lave à l'eau et on le recristallise dans du méthanol. On obtient le 2-(2'-hydroxy-3'-β-chlorallyl-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole qui fond à 98 °C.

Si, au lieu du 2-(2'-β-chlorallyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole, on utilise, le 2-(2'-β-chlorallyloxy-5'-méthoxy-phényle)-benzotriazole, le 2-[2'-β-chlorallyloxy-5'-(α -phényléthyl)-phényle]-benzotriazole, le 2-(2'-β-chlorallyloxy-5'-cyclopentyl-phényle)-

benzotriazole, le 2-(2'- β -chlorallyloxy-4'.5'.diméthyl-phényl)-5-butoxy-carbonyl-benzotriazole, le 2-(2'- β -chlorallyloxy-5'.chlorophényl)-5-méthoxycarbonyl-benzotriazole ou l'ester phénylique de l'acide 2-(2'- β -chlorallyloxy-5'.méthyl-phényl)-benzotriazole-5-sulfonique, et si l'on opère par ailleurs comme décrit ci-dessus, on obtient respectivement :

Le 2-(2'-hydroxy-3'- β -chlorallyl-5'-méthoxy-phényle)-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-3'- β -chlorallyl-5'-(α -phényléthyl)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'- β -chlorallyl-5'-cyclopentyl-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'- β -chlorallyl-4'.5'-diméthyl-phényl)-5-butoxy-carbonyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'- β -chlorallyl-5'-chlorophényl)-5-méthoxy-carbonyl-benzotriazole, ou

L'ester phénylique de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-chlororallyl-5'-méthyl-phénol)-benzotriazole-5-sulfo-

Le 2-(2'- β -chlorallyloxy-5'-méthyl-phényl)-benzo-

triazole utilisé comme corps de départ se prépare de la manière suivante :

On fait bouillir à reflux pendant 8 heures 112,5 g de 2-(2'-butyl-5'-méthyl-phénol) benzatri-

parties de 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazole dans 300 parties en volume d'acétone avec 27 parties de méthylate de sodium, 5 parties d'iode de sodium et 60 parties de chlorure de β -chlorallyle. Après refroidissement on ajoute 300 parties en volume d'eau et 300 parties en volume de benzène, on sépare la couche organique et on l'extract à deux reprises avec 100 parties en volume d'un mélange d'une lessive de soude caustique binormale et de méthanol dans le rapport 1 : 1. On séchir la solution benzénique pendant quelques heures sur chlorure de calcium et ensuite on élimine le solvant sous pression réduite. Le 2-(2'- β -chlorallyoxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole reste sous forme d'une huile jaune.

En faisant réagir les quantités correspondantes de 2-(2'-hydroxy-5'-méthoxy-phényl)-benzotriazole, de 2-[2'-hydroxy-5'-(α -phényléthyl)-phényl]-benzotriazole, de 2-(2'-hydroxy-5'-cyclopentylphényl)-benzotriazole, de 2-(2'-hydroxy-4'.5'.diméthyl-phényl)-5-butoxy-carbonyl-benzotriazole, de 2-(2'-hydroxy-5'-chlorophényl)-5-méthoxy-carbonyl-benzotriazole ou d'ester phénylique de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-methylphényl)-benzotriazole-5-sulfonique, avec le chlorure de β -chlorallyle, on obtient de manière analogue respectivement :

Le 2-(2'- β -chlorallyloxy-5'-méthoxy-phényl)-benzotriazole,

Le 2-[2'- β -chlorallyloxy-5'-(α -phényléthyl)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-(2'- β -chlorallyloxy-5'-(cyclopentyl-phényl)benzotriazole;

Le 2-(2'-3-chlorallyloxy-4'.5'-diméthyl-phényl)-5-butoxy-carbonyl-benzotriazole;

Le 2-(2'- β -chlorallyloxy-5'-chlorophényl)-5-méthoxy-carbonyl-benzotriazole ou

L'ester phénylique de l'acide 2-(2'- β -chlorallyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole-5-sulfonique.

Exemple 10. — On mélange à sec 1000 parties de polypropylène en granulés (Typ 1014 de la société Avisun Corp., Marcus Hook Pa. EUA) et 6 parties de 2-(2'-hydroxy-3'- α . α -diméthylallyl-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole de l'exemple 3 et, avec ce mélange, on fabrique, à l'aide d'une presse à vis, à 240 °C, une pellicule de 0,1 mm d'épaisseur. La pellicule absorbe la lumière ultraviolette de longueur d'onde comprise entre 300 et 365 m μ et, dans l'essai d'apparition de la fragilité sous l'influence de la lumière solaire, elle est 6 à 8 fois plus stable qu'une pellicule faite avec le même polymère mais dépourvue de stabilisant.

On obtient une pellicule très analogue si, au lieu du composé mentionné ci-dessus, on utilise le 2-(2'- γ -diméthylallyloxy-5'-méthyl-phényl)-5-chloro-benzotriazole.

Exemple 11. — On mélange à sec 100 parties de polytéraphthalate d'éthylène-glycol commercial (Terlenka de la société Allgemeene Kunstzijde Unie, Arnhem, Hollande) et 2 parties de 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényle)-benzotriazole de l'exemple 1, et on travaille le mélange au moyen d'une extrudeuse à une température de 285 °C pour en faire une pellicule continue d'environ 0,2 mm d'épaisseur. La pellicule, transparente et pratiquement incolore, absorbe les rayons ultra-violet de longueur d'onde inférieure à 370 m μ et elle convient comme matériau d'emballage scellable pour marchandises sensibles aux rayons ultra-violets.

Exemple 12. — On mélange 100 parties de copeaux d'un polyamide commercial (polycaprolactame de la société Emser Werke AG., Domat/Ems, Suisse) et 1 partie de 2-(2'-méthallyloxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole de l'exemple 2, et on travaille le mélange au moyen d'une extrudeuse, qui est munie d'une buse annulaire, à une température de 245-255 °C pour en faire une feuille souple et continue d'environ 0,08 mm d'épaisseur. La feuille transparente吸吸 la lumière ultra-violette et, à la longueur d'onde de 365 mμ, elle a un facteur de transmission inférieur à 10 %.

On obtient la même feuille en utilisant, au lieu du composé mentionné ci-dessus, le 2-(2'-hydroxy-3'-méthallyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole.

Le polyamide dérivant de l'hexaméthylène-diamine et de l'acide adipique (Nylon 66) peut être travaillé exactement de la même façon à 265-275 °C pour être converti en feuilles opaques aux rayons ultra-violets.

Exemple 13. — Sur un laminoir mélangeur on mélange pendant 10 minutes à 180 °C :

100 parties de poudre de polychlorure de vinyle
(Hostalit C 270 de la société Farbwerke Hoechst)

AG., vormals Meister Lucius et Brüning, Frankfurt/Main, République fédérale allemande);

1 partie de thermelite 31;

0,5 partie de thermolite 17 (Metal and Thermite Corp., Rahway, EUA);

1 partie de cire E (Wachs E, Hoechst) et

1 partie de 2-(2'-cinnamylxyloxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole de l'exemple 5,

et on tire le mélange en une feuille de 0,5 mm d'épaisseur. La feuille rigide, transparente et presque totalement incolore, absorbe pratiquement toute la lumière ultra-violette de longueur d'onde inférieure à 380 mp. La feuille peut être façonnée ultérieurement en articles de forme convenable qui peuvent servir par exemple pour la conservation de marchandises sensibles aux ultra-violets.

On obtient le même résultat si, au lieu du composé mentionné ci-dessus, on utilise le 2-(2'-hydroxy-3'- α -phénylallyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole.

On obtient des résultats analogues en utilisant les composés énumérés ci-dessous :

Le 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényl)-5-éthyl-sulfonyle-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-3'-(2''-méthyl- $\Delta^{1''}$ -propényl)-5'-cyclohexyl-phényl]-benzotriazole;

Le 2-(2'-méthallyloxy-5'-chlorophényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'- α . α -diméthylallyl-5'-méthyl-phényl)-5-chloro-benzotriazole ou

Le butylamide de l'acide 2-(2'-cinnamylxyloxy-5'-méthyl-phényl)-berzotriazole-5-sulfonique.

Exemple 14. — On mélange à sec :

100 parties d'une résine de méthacrylate (Resarit 844 Z de la Resart Gesellschaft Kalkhof und Rose, Chem. Fabrik, Mayence s/Rhin, République fédérale allemande) et

0,2 partie de 2-(2'-allyloxy-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole de l'exemple 1, et on moule le mélange par injection à une température de 195-205 °C pour en faire des verres de montre de 2 mm d'épaisseur.

Les verres de montre absorbent pratiquement toute la lumière ultra-violette et ils conviennent particulièrement pour recouvrir des écrans colorés.

Exemple 15. — On immerge une feuille de polyvinyl-butylal (préparé par acétalisation de l'alcool polyvinyle avec le butyraldéhyde) pendant 3 minutes dans une solution de 8 parties d'un mélange 3 : 1 de 2-(2'-hydroxy-3'- α -pentyl-allyl-5'-méthyl-phényl)-benzotriazole et de 2-[2'-hydroxy-3'-($\Delta^{2''}$ -octényl)-5'-méthyl-phényl]-benzotriazole dans 100 parties en volume de benzène. Après avoir retiré la feuille du bain on la séche bien à l'air. A l'aide de la feuille sèche on soude deux plaques de verre à 140 °C et sous une surpression de 6 atmosphères par cm² pour obtenir une plaque de verre de sécurité. La plaque de verre de sécurité est opaque aux rayons ultra-violets et, en outre, la couche organique inter-

médiaire est moins sensible au jaunissement que celle d'une plaque de verre de sécurité analogue comprenant une couche intermédiaire non traitée.

RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

1^o A titre de produits industriels nouveaux :

a. Les composés 2-(2'-alcényloxy-phényl)-benzotriazoliqes à position 3' libre, dont les noyaux benzéniques peuvent porter des substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5' et dont les restes alcényles peuvent porter comme substituants des halogènes ou des restes alkyles, aralkyles ou aryles;

b. Les composés 2-(2'-hydroxy-3'-propényl-phényl)-benzotriazoliqes dont les noyaux benzéniques peuvent porter des substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5' et dont les restes propényles peuvent porter comme substituants des halogènes ou des restes alkyles, aralkyles ou aryles;

c. Les filtres à rayons ultra-violets qui contiennent au moins un composé tel que spécifié sous a et b;

d. Les matières organiques sensibles à la lumière qui ont été stabilisées par incorporation, à ces matières, d'au moins un composé tel que spécifié sous a et b.

2^o Un procédé de préparation de composés 2-(2'-hydroxy-3'-propényl-phényl)-benzotriazoliqes, selon lequel on fait réagir un composé 2-(2'-hydroxy-phényl)-benzotriazoliq à position 3' libre, dont les noyaux benzéniques peuvent porter des substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5', avec un halogénure de Δ^2 -alcényle éventuellement porteur de substituants alkyles, aralkyles ou aryles, pour obtenir un 2-(2'-alcényloxy-phényl)-benzotriazole correspondant, et on transpose ce dernier par des méthodes connues, en un 2-(2'-hydroxy-3'-propényl-phényl)-benzotriazole correspondant.

3^o Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 2^o, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. On oxyde (ou réduit) un composé 2-amino-(ou 2-nitro-)2'-propényloxy-1.1'-azobenzénique à position 3' libre, dont le reste propényle peut porter comme substituants des halogènes ou des groupes alkyles, aralkyles ou aryles et dont les noyaux benzéniques peuvent porter d'autres substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5', pour obtenir le composé 2-(2'-propényloxy-phényl)-benzotriazoliq, et on transpose ce dernier en composé 2-(2'-hydroxy-3'-propényl-phényl)-benzotriazoliq correspondant;

b. On oxyde un composé 2-amino-2'-hydroxy-3'-propényl-1.1'-azobenzénique dont le reste propényle peut éventuellement porter comme substituants des halogènes ou des groupes alkyles, aralkyles ou aryles et dont les noyaux benzéniques peuvent porter d'autres substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5', pour obtenir le composé 2-(2'-hydroxy-3'-

propényl-phényl)-benzotriazolique correspondant;

c. On réduit un composé 2-nitro-2'-hydroxy-3'-propényl-1,1'-azobenzénique dont le reste propényle porte éventuellement comme substituants des halogènes ou des groupes alkyles, aralkyles ou aryles et dont les noyaux benzéniques peuvent porter d'autres substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5', pour obtenir le composé 2-(2'-hydroxy-3'-propényl-phényl)-benzotriazolique correspondant;

d. On saponifie le groupe acyloxy dans un composé

2-(2'-acyloxy-3'-propényl - phényl) - benzotriazolique dont le reste propényle porte éventuellement comme substituants des halogènes ou des groupes alkyles, aralkyles ou aryles et dont les noyaux benzéniques peuvent porter d'autres substituants aux positions 4, 5, 6, 4' et 5'.

Société dite : J. R. GEIGY S. A.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENTAUD jeune)